



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 070 808** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **A 23 L 1/052, C 12 P 19/02, A  
01 G 33/00, A 23 K 1/14**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5067045/13, 05.10.1992

(46) Date of publication: 27.12.1996

(71) Applicant:  
Tikhookeanskij nauchno-issledovatel'skij  
institut rybnogo khozajstva i okeanografii

(72) Inventor: Podkorytova A.V.,  
Aminina N.M., Zimina L.S., Kusheva  
O.A., Konstantinova N.Ju.

(73) Proprietor:  
Tikhookeanskij nauchno-issledovatel'skij  
institut rybnogo khozajstva i okeanografii

(54) **BROWN ALGAE PROCESSING METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: food industry; biotechnology;  
medicine; feed production. SUBSTANCE:  
method involves complex treatment of brown  
algae. By way of multiple treatment with  
extracting solutions, settling by  
crystallization and filtering a number of

valuable products may be produced such as  
mannitol, alginic acid, calcium alginate,  
sodium alginate, potassium alginate,  
ammonium alginate, water-soluble salts of  
alginic acid with high thickening capacity,  
and a good feed additive. EFFECT: high  
economic efficacy.

RU 2070808 C1

RU 2070808 C1

Изобретение относится к пищевой промышленности и может быть использовано для комплексной переработки бурых водорослей с получением маннита, альгиновой кислоты, альгинатов кальция, натрия, калия, аммония, смешанных водорастворимых солей альгиновой кислоты с высокой загущающей способностью, таких как калий-кальциевая, натрий-кальциевая, аммоний-кальциевая, а также кормовой добавки из водорослевых отходов.

Известен способ переработки водорослей с получением кальциевой и натриевой солей альгиновой кислоты (А.С. 1351565, МКИ<sup>4</sup> А 23 L 1/04), включающий обработку сухих водорослей растворами формалина и соляной кислоты, промывку от кислоты морской водой, водную экстракцию альгинатов углекислым натрием при температуре 70-90°C. Экстракт подвергают очистке, а затем проводят осаждение солей альгиновой кислоты и их сушку. Недостатком способа является большое количество неиспользованных отходов.

Известен способ переработки бурых водорослей с получением альгината натрия (А.С. 1219041, МКИ<sup>4</sup> А 23 L 1/04), включающий измельчение черешков ламинарии, обработку 0,1-0,5%-ным раствором хлористого кальция при температуре 40-48°C, затем 4-8%-ным раствором хлористого натрия при 40-48°C, после чего сырье измельчают от размеров частиц 3-7 мм до пастообразного состояния и экстрагируют в растворе, содержащем 15% кальцинированной соды и 7,5% двузамещенного фосфата натрия при температуре 60°C. Полученный экстракт фильтруют, осаждают альгиновую кислоту концентрированной серной кислотой, промывают ее до pH 3,5, обрабатывают раствором соляной кислоты и промывают дистиллированной водой до pH 4. Полученную альгиновую кислоту смешивают с бикарбонатом натрия с получением альгината натрия с выходом 20-25%.

Наиболее близким является способ переработки бурых водорослей с получением маннита, альгиновой кислоты и питательной среды для выращивания кормовых дрожжей (А.С. 1311058, МКИ<sup>4</sup> А 23 L 1/04). Способ включает: измельчение сухой (с содержанием 5% влаги) водоросли до частиц размером 0,5-1,0 см, экстракцию маннита спиртом при температуре кипения спирта, отделение спиртового экстракта и обработку водоросли 0,3% раствором серной кислоты, выдерживание в течение 1 ч при температуре 50°C, после чего водоросли заливают водой, добавляют кальцинированную соду и выдерживают 1-1,5 ч при 60-70°C, затем добавляют воду, нагревают до 65-70°C и фильтруют. В альгинатный раствор вводят концентрированную серную или соляную кислоту, доводят до pH 1-2 и осаждают альгиновую кислоту.

Кислые растворы, полученные при обработке водоросли кислотой и осаждении альгиновой кислоты, а также промывные воды объединяют, нейтрализуют до pH 3,5-4,0, добавляют фермент 1,3-β-глюконазу, инкубируют, нейтрализуют, добавляют соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в соотношении, соответственно,

3:0,7:0,5:1,0:0,1 и получают питательную среду для выращивания кормовых дрожжей.

Недостатком этого способа является невысокая эффективность переработки бурых водорослей. Применение спиртовой экстракции для извлечения маннита из бурых водорослей, направляемых после этого для получения альгината натрия, приводит к деструкции полимерных цепей альгиновых кислот, а, следовательно, к сильному снижению вязкостных свойств полученных альгинатов.

Производство по этому способу альгината натрия с низкой молекулярной массой ограничивает его применение из-за низких загущающих и стабилизирующих качеств. Кроме того, в указанном способе переработки водорослей не используются водорослевые отходы, образующиеся после экстракции альгината, что значительно уменьшает рентабельность такого производства.

Задача, решаемая изобретением безотходная переработка бурых водорослей с получением максимального числа продуктов и утилизации отходов переработки.

Предлагаемый способ комплексной переработки бурых водорослей позволяет получить чистый маннит без снижения качества альгинатов, получаемых последовательно после экстракции маннита, обеспечивает возможность оперативного перевода технологического процесса на производство разных видов солей альгиновой кислоты, обеспечивает максимальный выход альгината из сырья при одновременном снижении объемов производственных жидкостей, а, следовательно, металлоемкость производства; позволяет получить растворимые смешанные соли альгиновой кислоты с высокой вязкостью и повышенной антирадионуклидной активностью, а также обеспечивает возможность утилизации водорослевых отходов альгинатного производства с получением кормового продукта.

Сущность способа заключается в следующем:

Сухие бурые водоросли семейства ламинариевых, измельченные на кусочки, размером 10-20 мм, обрабатывают 0,8-1,2%-ным раствором минеральной кислоты (v:v 1:18-1:22) в течение 2-4 ч при температуре 38-42°C и периодическом перемешивании. Экстракцию маннита проводят следующим образом: экстракт из первой партии водорослей используют для обработки новой партии водорослей. Для получения соответствующего объема раствора кислоты (v:v 1:18-1:22) используют промывные воды от первой партии водорослей. Промывают водоросли после кислотной обработки пищевой водой трехкратно (v:v 1:5-1:10) с настаиванием в течение 30 мин. Также обрабатывают третью партию водорослей. Промытые водоросли поступают для получения альгиновой кислоты и ее солей.

В концентрированный экстракт после обработки 3-х партий водорослей добавляют оксид или гидроксид кальция при периодическом перемешивании до pH 3,0-3,5, нагревают до 100°C и выдерживают при этой температуре в течение 1,5 часов. В этих условиях проводят коагуляцию органических веществ с последующим отделением их от экстракта маннита. Затем экстракт упаривают

под вакуумом при температуре  $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$  до плотности раствора равной  $1,26 - 1,28 \text{ г/см}^3$ . Экстракт отфильтровывают от солей, упаривают до плотности раствора  $1,32 - 1,34 \text{ г/см}^3$  и охлаждают до температуры  $2 - 6^\circ\text{C}$ . Охлажденный экстракт выдерживают при этой температуре в течение 12 - 14 ч для кристаллизации маннитного комплекса (маннит плюс неорганические соли). Выпавший осадок отделяют, фильтрат также упаривают до плотности  $1,33 - 1,34 \text{ г/см}^3$  и проводят кристаллизацию в тех же условиях. Выделенные кристаллы маннитного комплекса объединяют и очищают от примесей минеральных солей 4 - 5-кратной обработкой этиловым спиртом (v: v 1:3 1:5) при температуре кипения раствора в течение 7 - 10 мин. Объединенный спиртовый экстракт фильтруют под вакуумом и направляют на кристаллизацию при температуре  $2 - 6^\circ\text{C}$  в течение 6 - 8 час. Выпавший в осадок маннит отделяют от раствора, сушат и измельчают.

Промытые водоросли заливают питьевой горячей водой (с температурой  $95 - 96^\circ\text{C}$ ), доводят до pH 9,5 добавлением бикарбоната, карбоната или гидроксида натрия и ведут экстракцию в течение 4 - 5 часов при перемешивании и поддержании температуры  $88 - 92^\circ\text{C}$  и pH 8,8 - 9,6. Раствор альгината отделяют от водорослевого остатка на ротационном сите. Водорослевый остаток направляют для получения кормового продукта. Альгинатный раствор очищают от мелкодисперсных примесей центрифугированием и охлаждают.

К очищенному охлажденному до  $18 - 20^\circ\text{C}$  раствору альгината добавляют раствор, содержащий 8,5 - 8,6% ионов кальция в расчете на сухое вещество экстракта при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Выпавший в осадок гель альгината кальция отделяют от раствора путем пропускания через шнековый пресс до остаточного содержания влаги 65 - 70%. При осаждении геля альгината кальция из альгинатного раствора объем промежуточного продукта в технологическом процессе уменьшается в 40 - 50 раз. Дальнейший процесс может идти по нескольким направлениям:

Частично обезвоженный гель альгината кальция гранулируют, направляют на сушку в сушилках кипящего слоя, измельчают. Получают альгинат кальция.

Частично обезвоженный гель альгината кальция заливают в соотношении 1:2 (гель: раствор кислоты) 1,8 - 2,2%-ным раствором соляной кислоты, выдерживают при перемешивании 15 - 20 мин, фильтруют и операцию обработки геля раствором кислоты повторяют в тех же условиях.

В таких условиях обработки кальций, связанный с альгиновой кислотой, полностью извлекается и замещается на ионы водорода.

Образовавшуюся альгиновую кислоту промывают питьевой водой до pH 3,0 - 3,5, гранулируют, направляют на сушку в сушилках кипящего слоя, измельчают и получают альгиновую кислоту.

Промытый до pH 3,0 - 3,5 гель альгиновой кислоты смешивают с карбонатом натрия, калия или аммония (из расчета 25% к массе сухих веществ в геле) и пресной водой (10-кратным количеством) и интенсивно

перемешивают в течение 3

4 ч. Пасту альгината натрия (калия или аммония) замораживают при температуре  $-30^\circ\text{C}$  в течение 14 ч, сушат в вакуум сушильных аппаратах, измельчают и получают альгинат натрия (калия или аммония).

Частично обезвоженный гель альгината кальция заливают в соотношении 1:2 (гель: раствор кислоты) 1,2 - 1,3%-ным раствором соляной кислоты, выдерживают при перемешивании в течение 30 - 40 мин и фильтруют.

В этих условиях происходит неполное замещение ионов кальция на ионы водорода. Альгиновая кислота с содержанием кальция до 3 - 4% при смешивании с одновалентными катионами металлов, а также ионами аммония дает растворимые соли. В то же время катионы кальция увеличивают антирадионуклидную активность и вязкостные свойства этих солей. Это позволяет их использовать в ряде отраслей промышленности в качестве загустителей, стабилизаторов и адсорбентов.

Образовавшуюся альгиновую кислоту, содержащую 3 - 4% катионов кальция, промывают питьевой водой до pH 3,0 - 3,5 и смешивают с карбонатом натрия (аммония или калия) из расчета 25% к массе сухих веществ в геле и питьевой водой (10-кратным количеством), интенсивно перемешивают в течение 3 - 4 ч. Пасту смешанной соли альгиновой кислоты замораживают при температуре  $-30^\circ\text{C}$  в течение 14 - 16 час сушат в вакуум-сушильных аппаратах, измельчают и получают альгинат натрия-кальция (калий-кальция или аммоний-кальция).

Водорослевые отходы, оставшиеся после отделения щелочного экстракта альгината, нейтрализуют до pH 7 кислым раствором, образующимся после промывки геля альгиновой кислоты, и обрабатывают раствором, полученным после осаждения и обезвоживания альгината кальция, с содержанием ионов кальция 0,2 - 0,3% в течение 3 - 4 час.

В результате этой обработки гидрофильный остаток альгината натрия переходит в гидрофобный альгинат кальция, что позволяет отделить избыток воды от водорослевых отходов на шнековом прессе до остаточного содержания влаги 60 - 70%. Обработанные водорослевые отходы гранулируют, высушивают и получают кормовую добавку для применения в животноводстве и звероводстве. По данным Благовещенского сельскохозяйственного института скормление до 10 г кормовой добавки в день на одну голову положительно влияет на развитие и физиологическое состояние животных и дает среднесуточный прирост живой массы до 24%.

При измельчении сухих водорослей на кусочки размером 10 - 20 мм происходит максимальное извлечение маннита из водорослей. При измельчении менее 10 мм в экстракт маннита попадают посторонние примеси и большое количество солей, при измельчении более 20 мм затрудняется извлечение маннита из тканей водорослей.

При обработке водоросли 0,8 - 1,2% раствором минеральной кислоты в течение 2-х час при температуре  $40^\circ\text{C}$  происходит максимальное извлечение маннита из

водорослей. Условия обработки водоросли для получения маннита обеспечивают разрушение и удаление пигментов до экстракции альгината натрия.

При концентрации менее 0,8% времени менее 2-х час и температуре менее 40°C происходит неполная экстракция маннита в раствор. При концентрации более 1,2% времени более 2 час и температуре более 40 °C начинается деструкция полимерных цепей альгиновой кислоты.

Кристаллы маннита образуются при плотности раствора 1,33 1,34 г/см<sup>3</sup>. При плотности раствора маннитного комплекса 1,26 1,28 г/см<sup>3</sup> в осадок выпадают водорастворимые соли, что обеспечивает очистку маннитного экстракта. При плотности раствора менее 1,26 г/см<sup>3</sup> минеральные соли в осадок не выпадают, а при плотности более 1,28 г/см<sup>3</sup> с солями частично теряется маннит.

Полное отделение маннита от водорастворимых солей достигается путем обработки кристаллов (маннит+соль) этиловым спиртом при соотношении 1:3 1:5.

При соотношении кристаллы:спирт менее 1:3 не достигается полнота растворения маннита в спирте. Соотношение более 1:5 не влияет на увеличение выхода маннита и нецелесообразно с точки зрения экономии спирта.

При введении в экстракт альгината 8,5 8,6% катионов кальция получают гель альгината кальция, который при прессовании легко отдает воду до ее содержания 60 70%. При этом объемы жидкостей в технологическом процессе сокращаются в 50 раз.

При концентрации катионов кальция менее 8,5% происходит неполное замещение катионов натрия на кальций и теряется часть растворимого альгината. При введении более 8,6% катионов кальция происходит загрязнение раствора избытком кальция.

При двухкратной обработке геля альгината кальция 1,8 2,2%-ным раствором соляной кислоты в течение 15 20 мин происходит полное замещение катионов кальция на ионы водорода и образуется чистая альгиновая кислота с содержанием золы менее 0,7%.

При концентрации соляной кислоты менее 1,8% и времени обработки менее 15 мин происходит неполное замещение катионов кальция на ионы водорода, не образуется чистая альгиновая кислота. При концентрации более 2,2% и времени более 20 мин наблюдается деструкция альгиновой кислоты, для удаления же избытка соляной кислоты необходимы большие объемы питьевой воды.

При обработке геля альгината кальция 1,2 1,3%-ным раствором соляной кислоты в течение 30 40 мин образуется альгиновая кислота с содержанием катионов кальция 3 4%.

При концентрации соляной кислоты менее 1,2% и времени обработки менее 30 мин содержание катионов кальция в альгиновой кислоте превышает предельно допустимые нормы и при смешивании ее с катионами натрия, калия или аммония образуются плохо растворимые соли. При концентрации более 1,3% и времени более 40 мин происходит практически полное удаление катионов кальция из альгиновой кислоты и не

образуются ее смешанные Na-Ca, K-Ca и NH-Ca соли.

При обработке водорослевых отходов раствором, содержащим 0,2 0,3% катионов кальция, в течение 3 4 час оставшаяся в водорослях часть растворимого альгината натрия переходит в гидрофобный остаток альгината кальция. Образуется жесткая структура, позволяющая легко удалить при прессовании избыток воды и получить ценный кормовой продукт, содержащий кальций.

При концентрации катионов кальция в растворе менее 0,2% и времени обработки менее 3-х час гидрофильные остатки альгината натрия не полностью переходят в гидрофобный альгинат кальция и теряются при дальнейшей обработке, а водорослевые отходы остаются сильно обводненными. Концентрация катионов кальция более 0,3% и время обработки более 4 час неэкономичны, так как избыток кальция теряется с промывными водами.

Пример 1.

1 кг сухой ламинарии японской измельчают на кусочки размером 20 мм разделяют на 3 одинаковые партии по 0,33 кг. Первую партию заливают 7,3л 1,2%-ной соляной кислоты и выдерживают в течение 2-х час при температуре 42°C. Полученным экстрактом обрабатывают 2-ю партию водорослей, доводя объем до первоначального (7,3л) раствором кислоты. Экстракцию продолжают еще 2 час при температуре 42°C. Полученным экстрактом обрабатывают 3-ю партию водорослей при тех же условиях.

Полученный концентрированный экстракт нейтрализуют оксидом или гидрооксидом кальция до pH 3,5 и кипятят в течение 1,5 час для осаждения органических веществ. После отделения осадка экстракт повторно нейтрализуют до pH 7,0 и упаривают при температуре 60°C до плотности 1,26 г/см<sup>3</sup> и появления тонкой пленки солей. Экстракт охлаждают до температуры 40°C, удаляют соли фильтрованием, продолжают упаривать до плотности 1,34 г/см<sup>3</sup> и оставляют на 8 час для кристаллизации маннита при температуре 6°C. Образовавшиеся кристаллы отделяют фильтрованием, а фильтрат упаривают до плотности 1,34 г/см<sup>3</sup> и оставляют на кристаллизацию при тех же условиях.

Выделенные кристаллы объединяют и пятикратно обрабатывают 80%-ным спиртом при жк 1:5 и температуре кипения спиртового экстракта в течение 10 мин с последующей кристаллизацией в течение 8 час при температуре 6°C.

Выкристаллизовавшийся маннит из спиртовых экстрактов высушивают, измельчают. Готовый продукт представляет из себя белый порошок с содержанием золы 0,1% температурой плавления 166 169 °C, соответствующий марке х.ч. Выход маннита составляет 54 г (5,4% к массе в/с водорослей).

После экстракции маннита промытые водоросли (3 партии) заливают 40 л питьевой горячей воды (95 96 °C), добавляют 100 г карбоната натрия и ведут экстракцию в течение 4 час при перемешивании и поддержании температуры равной 92°C и pH 9,6. Образовавшийся экстракт альгината отделяют от водорослевого остатка на

ротационном сите, очищают от мелкодисперсных примесей центрифугированием и охлаждают.

К очищенному раствору альгината добавляют 4,5 л раствора, содержащего 8,6% катионов кальция в расчете на сухое вещество экстракта, при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Выпавший в осадок гель альгината кальция отделяют от раствора путем пропускания через шнековый пресс. Выход геля альгината кальция с содержанием влаги 65% составляет 700 г.

100 г геля альгината кальция гранулируют и направляют на сушку в сушилках кипящего слоя, измельчают. Полученный альгинат кальция (31,4 г) в виде порошка белого цвета нерастворимого в воде содержит золы 17% в том числе кальция 10,6%. Выход альгината кальция составляет 22% в пересчете на сухую массу водорослей.

100 г геля альгината кальция заливают 200 мл 2,2%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании 20 мин, раствор сливают и операцию обработки раствором кислоты повторяют в тех же условиях.

Образовавшуюся альгиновую кислоту промывают пресной водой до pH 3,5, гранулируют, направляют на сушку в сушилках кипящего слоя и измельчают.

Полученная альгиновая кислота в виде порошка белого цвета нерастворимого в воде содержит золы 0,3% в том числе кальция 0,08%. Выход альгиновой кислоты составляет 21,4% в пересчете на сухую массу водорослей.

200 г геля альгината кальция заливают 200 мл 2,2%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании 20 мин, раствор сливают и операцию обработки раствором кислоты повторяют в тех же условиях. Полученный гель альгиновой кислоты промывают пресной горячей водой до pH 3,5.

Промытый гель альгиновой кислоты смешивают с 20 г карбоната натрия (калия или аммония) и питьевой водой в течение 4 час. Пасту альгината натрия (калия или аммония) замораживают при температуре -30 °C в течение 14 час, сушат в вакуум-сушильных аппаратах и измельчают.

Полученный альгинат натрия, калия или аммония (62,8 г) в виде порошка белого цвета хорошо растворимого в воде содержит золы 23% вязкость его 0,2%-ных растворов составляет 6 сП, выход альгината натрия, калия, аммония составляет 22%.

300 г геля альгината кальция заливают 600 мл 1,3%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании в течение 40 мин и фильтруют.

Образовавшуюся альгиновую кислоту, содержащую 3% катионов кальция, промывают питьевой водой до pH 3,5 и смешивают с 60 г карбоната натрия (калия или аммония) и питьевой водой в течение 4 ч. Пасту смешанной соли альгиновой кислоты замораживают при температуре -30 °C в течение 14 ч, сушат в вакуум-сушильных аппаратах и измельчают.

Полученная натрий-кальциевая, калий-кальциевая или аммоний-кальциевая соль альгиновой кислоты в виде порошка белого цвета растворимого в воде содержит золы 19,5% вязкость ее 0,2%-ных растворов

равна 23,0 сП, антирадионуклидная активность 65%. Выход смешанной соли составляет 22,3% в пересчете на сухую массу водоросли.

Оставшиеся после отделения щелочного экстракта альгината водорослевые отходы (2040 г) нейтрализуют до pH 7 кислым раствором, образующимся после промывки альгиновой кислоты, и обрабатывают 2,5 л раствора, полученного после осаждения и обезвоживания альгината кальция, с содержанием ионов кальция 0,3% в течение 4 ч. Обработанные водорослевые отходы прессуют, гранулируют и высушивают.

Полученная водорослевая кормовая добавка в виде порошка или гранул содержит влаги 12% золы 11,5% в том числе кальция 2,5% клетчатки 30,5% альгината кальция 20,0% азотистых веществ 20,3% в состав которых входят 18 аминокислот, в т.ч. важнейшие из них метионин, лизин, треонин и глютаминовая кислота. Выход водорослевой кормовой добавки составляет 25,0% в пересчете на сухую массу водорослей.

Пример 2.

1 кг сухой ламинарии японской измельчают на кусочки размером 10 мм. Разделяют на 3 одинаковые партии по 0,33 кг. Операцию экстракции маннита из водорослей проводят как указано в первом примере, но 0,8% соляной кислотой при температуре 38 °C и жк 1:18 в течение 4-х ч. Полученный после 3-х экстракций концентрированный экстракт нейтрализуют оксидом или гидроксидом кальция до pH 3,5 и кипятят в течение 1 ч для коагуляции органических веществ, которые отделяют, а экстракт нейтрализуют до pH 7 и упаривают при температуре 60 °C до плотности 1,28 г/см<sup>3</sup> и появления пленки солей. Экстракт охлаждают, соли удаляют фильтрованием и продолжают упаривать до плотности 1,33 г/см<sup>3</sup>. Упаренный экстракт направляют на кристаллизацию при температуре 2 °C в течение 8 ч и фильтруют. Таким же образом высаждают кристаллы из фильтрата, объединяют с основной частью кристаллов и 4-кратно обрабатывают спиртом при жк 1:3 в течение 7 мин с последующей кристаллизацией при температуре 2 °C в течение 8 ч. Суммарное количество маннита после высушивания и измельчения равно 38 г и составляет 3,8% к воздушно-сухой водоросли.

Готовый продукт представляет из себя белый порошок с содержанием золы 0,1% температурой плавления 166-169 °C, соответствующий марке х.ч.

После экстракции маннита промытые водоросли (3 партии) заливают 40 л питьевой горячей воды (95-96 °C), добавляют 100 г карбоната натрия и ведут экстракцию в течение 4 ч при перемешивании и поддержании температуры равной 88 °C и pH 8,8. Образовавшийся экстракт альгината отделяют от водорослевого остатка на ротационном сите, очищают от мелкодисперсных примесей центрифугированием и охлаждают.

К очищенному раствору альгината добавляют 4,5 л раствора, содержащего 8,5% кальция в расчете на сухое вещество экстракта при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Выпавший в осадок гель

альгината кальция отделяют от раствора путем пропускания через шнековый пресс. Выход частично обезвоженного геля альгината кальция составляет 700 г.

100 г геля альгината кальция гранулируют и направляют на сушку в сушилках кипящего слоя. Полученный альгинат кальция (31,5 г) в виде порошка белого цвета нерастворимого в воде содержит золы 16,7% в том числе кальция 9,8% Выход альгината кальция составляет 22,1%

100 г геля альгината кальция заливают 200 мл 1,8%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании 15 мин, раствор сливают и операцию обработки раствором кислоты повторяют в тех же условиях.

Образовавшуюся альгиновую кислоту промывают питьевой водой до pH 3,0, гранулируют и направляют на сушку в сушилках кипящего слоя.

Полученная альгиновая кислота (31,3 г) в виде порошка белого цвета нерастворимого в воде содержит золы 0,5% в том числе кальция 0,13% Выход альгиновой кислоты составляет 21,9% в пересчете на сухую массу водорослей.

200 г геля альгината кальция заливают 200 мл 1,8%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании 15 мин, раствор сливают и операцию обработки раствором кислоты повторяют в тех же условиях.

Промытый гель альгиновой кислоты смешивают с 20 г карбоната натрия, калия или аммония и питьевой водой в течение 3 ч. Пасту альгината натрия, калия или аммония замораживают при температуре -30°C в течение 14 ч, сушат в вакуум сушильных аппаратах и измельчают.

Полученный альгинат натрия, калия или аммония (64,6 г) в виде порошка белого цвета хорошо растворимого в воде содержит золы 22,6% вязкость его 0,2%-ных растворов составляет 8 сП, выход альгината натрия, калия или аммония 22,6% в пересчете на сухую массу водорослей.

300 г геля альгината кальция заливают 600 мл 1,2%-ного раствора соляной кислоты, выдерживают при перемешивании в течение 30 мин и фильтруют.

Образовавшуюся альгиновую кислоту, содержащую 4% катионов кальция, промывают питьевой водой до pH 3,0 и смешивают с 60 г карбоната натрия (калия или аммония) и питьевой водой в течение 4 ч. Пасту смешанной соли альгиновой кислоты замораживают при температуре -30°C в течение 16 ч, сушат в вакуум-сушильных аппаратах и измельчают.

Полученная натрий-кальциевая, калий-кальциевая или аммоний-кальциевая соль альгиновой кислоты (95,6 г) в виде порошка белого цвета растворимого в воде содержит золы 20,0% вязкость ее 0,2%-ных растворов равна 30 сП, антирадионуклидная активность 70% Выход смешанной соли альгиновой кислоты составляет 22,3% в пересчете на сухую массу водорослей.

Оставшиеся после отделения щелочного экстракта альгината водорослевые отходы (2040 г) нейтрализуют до pH 7 кислым раствором, образующимся после промывки альгиновой кислоты, и обрабатывают 2,5 л раствора, полученного после осаждения и

обезвоживания альгината кальция, с содержанием ионов кальция 0,2% в течение 3 ч. Обработанные водорослевые отходы прессуют, гранулируют и высушивают.

Полученная водорослевая кормовая добавка в виде порошка или гранул содержит влаги 12,8% золы 10,9% в том числе кальция 2,1% клетчатки 34,5% альгината кальция 21,0% азотистых веществ 20,9% Выход водорослевой кормовой добавки составляет 25,0%

### Формула изобретения:

Способ комплексной переработки бурых водорослей, включающий сушку сырья, измельчение, экстракцию маннита и его выделение, экстракцию альгината в щелочном растворе, получение альгиновой кислоты и ее выделение, обработку карбонатом натрия с получением альгината натрия и его выделение, отличающийся тем, что водоросли сушат до 10%-ного содержания влаги, измельчают до 10 20 мм, экстракцию маннита проводят обработкой 0,8 1,2%-ным раствором минеральной кислоты последовательно трех партий водоросли при соотношении водоросль вода, равном 1 18 1 22 в течение 2 4 ч при температуре 38 42°C при перемешивании, экстракт отделяют фильтрованием, постадийную очистку маннитного экстракта проводят вначале путем добавления оксида или гидроксида кальция до pH 3,0 3,5 и нагревания до температуры 90 - 100°C в течение 1 1,5 ч для коагуляции органических веществ с последующим их отделением, затем нейтрализуют до pH 7 путем добавления оксида или гидроксида кальция с последующим отделением солей, экстракт упаривают до плотности 1,26 1,28 г/см<sup>3</sup>, отфильтровывают соли, экстракт упаривают до плотности 1,33 1,34 г/см<sup>3</sup>, проводят кристаллизацию маннита при температуре 2 6°C, после чего его отфильтровывают, фильтрат после отделения маннита упаривают до плотности 1,33 1,34 г/см<sup>3</sup> и путем кристаллизации в тех же условиях выделяют оставшуюся часть маннита, осадки объединяют, выделенный маннит обрабатывают спиртом 4 5 раз при соотношении маннит спирт, равном 1 3 1 5 при температуре кипения спиртового экстракта в течение 7 10 мин с последующим отделением солей и кристаллизацией из экстракта маннита при температуре 2 6°C с последующей его сушкой, водоросли после экстракции маннита промывают питьевой водой и экстрагируют альгинат натрия при pH 8,8 9,6, отделяют крупные частицы водорослей, центрифугируют, осаждают альгинат кальция добавлением раствора, содержащего ионы кальция в количестве 8,5 8,6% в расчете на сухое вещество экстракта, гель альгината кальция обрабатывают дважды двукратным объемом 1,8 2,2%-ного раствора соляной кислоты в течение 15 20 мин для получения альгиновой кислоты и ее одновалентных солей путем смешения альгиновой кислоты в эквимоллярных количествах с одной из солей из ряда карбонат натрия, карбонат аммония, карбонат калия с последующим их выделением и сушкой, а для получения смешанных солей гель альгината кальция обрабатывают 1,2 1,3%-ным раствором соляной кислоты двукратным объемом в течение 30 40 мин с

получением кислой кальциевой соли альгиновой кислоты, содержащей 3-4% ионов кальция, с последующим ее смешением в эквимолярных количествах с одной из солей ряда карбонат натрия, карбонат калия, карбонат аммония и последующим их выделением, сушкой, при этом водорослевый остаток, полученный после щелочной

экстракции альгината, нейтрализуют кислым раствором, образующимся после промывки альгиновой кислоты, обрабатывают раствором, полученным после осаждения и обезвоживания альгината кальция, с содержанием ионов кальция 0,2 - 0,3% в течение 3-4 ч, после чего его прессуют, гранулируют и высушивают.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-8-

RU 2070808 C1

RU 2070808 C1